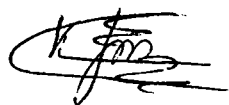


0- 794218

На правах рукописи



БУРКИН КОНСТАНТИН ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ИЗОПРЕНА ИЗ 1,3,5-
ТРИОКСАНА И ТРИМЕТИЛКАРБИНОЛА В ПРИСУТСТВИИ
КАТИОНООБМЕННЫХ СМОЛ**

05.17.04 - Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Казань – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ахмедьянова Раиса Ахтямовна

Официальные оппоненты: Сафин Дамир Хасанович
доктор технических наук
заместитель начальника НТЦ ОАО
«Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000715462

Каралин Эрнест Александрович
доктор технических наук
профессор кафедры общей химической
технологии ФГБОУ ВПО «КНИТУ»

Ведущая организация: ОАО Научно-исследовательский
институт «Ярсинтез», г. Ярославль

Защита состоится «11» апреля 2012 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета.

Автореферат разослан « 7 » марта 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Со времени появления в нашей стране первых промышленных производств синтетического каучука изопрен является одним из важнейших продуктов нефтехимической промышленности – мономером для синтеза изопреновых каучуков различных типов и марок, а также бутилкаучука.

В настоящее время в Российской Федерации одним из основных промышленных методов получения изопрена является его синтез из формальдегида и изобутилена, реализованный в двух вариантах:

- классический двухстадийный синтез изопрена, включающий получение на первой стадии 4,4-диметилдиоксана-1,3 из 37-40%-ного водного раствора формальдегида и изобутилена в присутствии смеси щавелевой и ортофосфорной кислот в качестве катализатора и его разложение на второй стадии на кальций-фосфатных катализаторах в присутствии избытка водяного пара до изопрена (ЗАО «Тольяттисинтез»),

- «одностадийный» синтез изопрена, включающий получение 4,4-диметилдиоксана-1,3 из 37-40%-ного водного раствора формальдегида и изобутилена в присутствии ортофосфорной кислоты в качестве катализатора и последующий его изобутенолиз триметилкарбинолом до изопрена в присутствии того же катализатора (ОАО «Нижнекамскнефтехим»).

Применение водного раствора формальдегида в синтезе изопрена, обусловленное трудностью хранения и транспортировки высококонцентрированного формальдегида, приводит к присутствию в реакционной массе большого количества воды, которая непосредственно участвует в образовании побочных продуктов и способствует протеканию побочных реакций.

Кроме того, вода является причиной образования разбавленных 8-12 %-ных растворов формальдегида на 1 и 2 стадиях процесса, которые необходимо рекуперировать испарением воды до получения формальдегида 37-40 %-ной концентрации с возвращением его в процесс, что значительно повышает энергоемкость процесса.

Частично данную проблему удалось решить на ОАО «НКНХ» путем замены очень энергоемкой стадии разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3 на менее энергоемкую стадию изобутенолиза диметилдиоксана в присутствии избытка триметилкарбинола, однако на 1 стадии синтеза поступление воды в реакционную массу сохранилось.

Одним из способов уменьшения количества воды, вводимой в реакционную массу, является использование безводных источников формальдегида. Актуальность данной работы определяется тем, что в качестве исходного реагента в синтезе изопрена используется безводный циклический тример формальдегида – 1,3,5-триоксан, производство которого может быть легко реализовано в промышленном масштабе по современным энергосберегающим технологиям с количественным выходом целевого продукта.

Цель работы. Разработка нового экологичного и энергосберегающего метода одностадийного синтеза изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола с использованием в качестве катализатора катионообменной смолы.

Научная новизна. Впервые в лабораторных условиях в аппарате периодического действия осуществлен и исследован синтез изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола в одну технологическую стадию в присутствии катионообменной смолы в качестве катализатора.

Выявлено влияние типа и количества катионообменной смолы, мольного соотношения исходных реагентов, концентрации н-гексана, продолжительности реакции и других параметров на селективность целевой реакции и выход изопрена.

Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии определен состав реакционной массы синтеза изопрена из триоксана и триметилкарбинола. Установлено, что помимо самого изопрена в процессе синтеза образуются его предшественники – 4,4-диметилдиоксан-1,3, изоамиленовые спирты и др., разложением которых можно получить дополнительное количество изопрена и увеличить его суммарный выход.

Рассчитаны начальные скорости образования изопрена при его синтезе из триоксана и триметилкарбинола в присутствии катионообменных смол и значение энергии активации процесса.

Практическая значимость. Подобраны оптимальные условия проведения синтеза изопрена из триоксана и триметилкарбинола, обеспечивающие его выход, равный 88,8 %, при селективности целевой реакции 90,0 %.

Разработан одностадийный синтез изопрена из триоксана и триметилкарбинола с использованием в качестве катализатора сильноокислотной макропористой катионообменной смолы, который отвечает современным требованиям энергосбережения и защиты окружающей. В 3 раза по сравнению с действующей технологией ОАО «НКНХ» снижен объем образующихся сточных вод.

Предложена принципиальная блок-схема производства изопрена, рассчитан материальный баланс процесса и баланс по воде, определены расходные коэффициенты по сырью, проведено предварительное сравнение себестоимости изопрена по разработанной технологии с технологиями, реализованными в настоящее время в промышленности Российской Федерации.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на XII Международной конференции молодых ученых и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» 2008 (Казань), XIII Международной конференции молодых ученых и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» 2009 (Казань), региональной студенческой научно-практической конференции «Актуальные проблемы химии и охраны окружающей среды» в рамках открытого фестиваля студенческой молодежи «Человек, гражданин, ученый» 2009 (Чебоксары), Конкурсе для молодых ученых «УМНИК» 2009 (Великий Новгород), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Моно-

сов-2009» 2009 (Москва), Всероссийской молодежной конференции школы посвященной 150-летию со дня рождения А.Е. Фаворского «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века» 2010 (Санкт-Петербург), Ежегодной научно-практической конференции «Инновации РАН» 2010 (Казань), Республиканском молодежном форуме 2010 (Казань), Всероссийской научной школе для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» 2010 (Казань), Республиканской научно-практической конференции «Высокоэффективные технологии в химии, нефтехимии и нефтепереработке» 2011 (Нижнекамск), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии 2011 (Волгоград).

Работа частично выполнялась в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК № 14.740.11.0383 и ГК № 16.740.11.0475, а также является финалистом Республиканского молодежного форума 2010 (г. Казань).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованной литературы из 134 наименования. Включает 16 таблиц, 18 рисунков.

Объекты и методы исследований. Используемые реагенты: 1,3,5-триоксан, триметилкарбинол, н-гексан, сульфокатионообменные смолы КУ-23, Гранион D001, КУ 2-8 сч, Resinex KWH.

В работе использованы современные физико-химические методы анализа: газовая хроматография (хроматограф «КристалЛюкс-4000М»), хромато-масс-спектрометрия («DFS Thermo Electron Corporation»), а также стандартные химические методы анализа.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, научная новизна, практическая значимость работы и определена цель исследований.

В первой главе подробно изложено современное состояние производства изопрена в России и в мире. Проведен анализ научно-технической и патентной литературы по различным методам синтеза изопрена, как отечественных, так и зарубежных авторов.

Во второй главе приведены характеристики исходных реагентов, катализаторов и продуктов реакции. Изложены использованные в работе методики синтеза изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола на катионообменной смоле, анализа полученных продуктов и обработки полученных результатов.

В третьей главе приведены результаты исследования взаимодействия триоксана и триметилкарбинола в присутствии катионообменных смол в ка-

честве катализатора, а также данные по влиянию различных технологических параметров на выход изопрена и селективность целевой реакции.

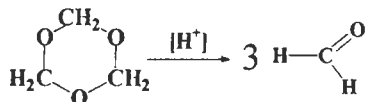
В четвертой главе приведено описание технологических особенностей синтеза изопрена в присутствии катализатора – катионообменной смолы марки КУ-23. Предложена принципиальная блок-схема производства изопрена и рассчитан материальный баланс процесса.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.т.н. Ликумовичу А.Г. за помощь в постановке работы и обсуждении полученных результатов.

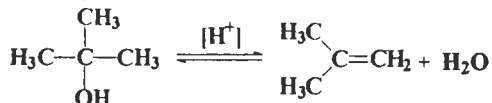
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основу диссертационной работы составляет предположение о возможности получения изопрена взаимодействием триоксана (ТО) и триметилкарбинола (ТМК) в одну технологическую стадию с протеканием следующих реакций:

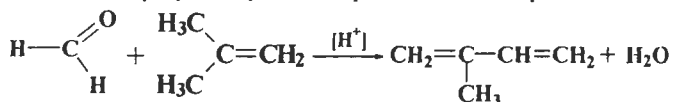
1. Дециклизация ТО в кислой среде до мономерного формальдегида (ФА):



2. Дегидратация ТМК на кислом катализаторе при температуре более 100 °С до изобутилена (ИБ):



3. Взаимодействие ИБ с ФА в присутствии кислого катализатора с образованием 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД) и изоамиленовых спиртов, распадающихся почти сразу же в условиях реакции до изопрена:



В качестве катализаторов в процессе синтеза изопрена из ФА и ИБ необходимо использовать вещества, проявляющие кислотный характер.

Первоначально в качестве катализаторов взаимодействия ТО и ТМК использовались жидкие в условиях синтеза органические и неорганические кислоты (оксизетилендифосфоновая, шавелевая, ортофосфорная и п-толуолсульфокислота). Было показано, что в одну стадию происходит образование изопрена, но селективность реакции и выход изопрена были невысокими, поэтому далее перешли к использованию катионообменных смол различных типов и марок.

Выбор катионитов в качестве катализатора обусловлен их серьезными преимуществами перед гомогенными катализаторами, из которых можно выделить отсутствие коррозии оборудования, необходимости проводить ней-

трализацию катализатора после завершения синтеза и возможность многократного использования катионообменной смолы без значительного снижения ее катализирующей активности.

Синтезы проводились в аппарате с перемешивающим устройством при подобранной ранее температуре 120 °С в периодических условиях. Во время реакции отбирались пробы, которые анализировались методом газожидкостной хроматографии.

В качестве катализаторов исследовались различные сильнокислотные гелевые (1), слабокислотные (2) и сильнокислотные (3 - 4) макропористые катионообменные смолы (КОС) (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристика применявшихся катионообменных смол

Марка катионита	Характеристика				
	Полная обменная емкость, мг-экв/г	Влаго-содержание, %	T _{max}	Размер пор, нм	Тип КОС
КУ-2-8 сч (1)	4,8	48-58	120	-	СК Г
Resinex KWN (2)	3,6	45-50	100	33	СлК МП
Гранион Д001 (3)	5,0	50-55	120	25	СК МП
КУ-23 (4)	5,5	50-70	120	42	СК МП

СК – сильнокислотный, СлК – слабокислотный, МП – макропористый, Г – гелевый.

Хроматографический анализ полученной в ходе синтеза реакционной массы показал, что в ней помимо самого изопрена присутствуют также изобутилен, триметилкарбинол, н-гексан и предшественники изопрена – 4,4-диметилдиоксан-1,3 и изомерные изоамиленовые спирты (таблица 2).

Таблица 2 – Состав реакционной массы синтеза изопрена из ТО и ТМК на КОС КУ-23. T = 120 °С, τ = 120 минут, [ТО]:[ТМК] = 1:6, [н-Г] = 50 % масс. от массы ТО и ТМК, [КУ-23] = 5 % масс. от массы ТО и ТМК

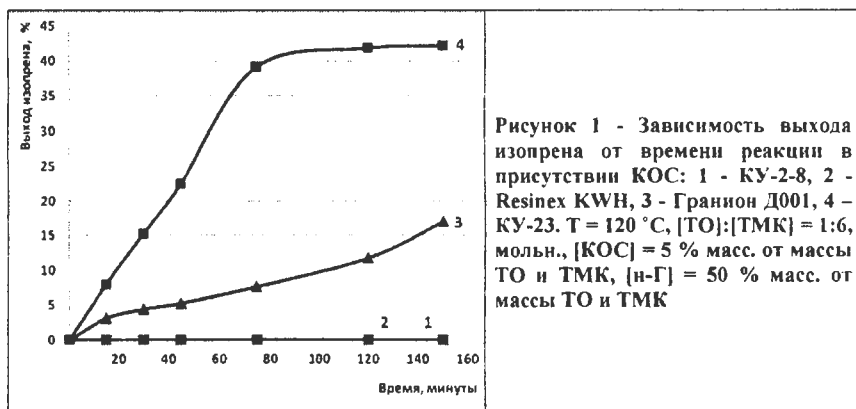
Продукт	Концентрация, % масс.
ИБ	10,6
Изопрен	12,3
ТМК	12,8
н-Г	53,5
Σ предшественников изопрена	3,8
Остальные продукты синтеза	7,0
Итого	100

Было установлено, что для синтеза изопрена из ТО и ТМК наиболее эффективными являются сильнокислотные макропористые КОС марок КУ-23 и Гранион Д001 (кривые 3 – 4, рисунок 1; таблица 3). Непригодность для данного синтеза сильнокислотных гелевых катионитов (кривая 1) объясняется их низкой способностью к набуханию в реакционной массе, а слабоки-

слотных макропористых (кривая 2) – низкой максимальной рабочей температурой (не более 100 °С).

Таблица 3 - Показатели синтеза изопрена из ТО и ТМК на КОС. Т = 120 °С, τ = 150 мин., [ТО]:[ТМК] = 1:6, мольн., [КОС] = 5 % масс. от массы ТО и ТМК, [и-Г] = 50 % масс. от массы ТО и ТМК

Показатель	КУ-2-8	Resinex KWH	Гранион Д001	КУ-23
Конверсия ТО, %	-	-	100	100
Селективность, %	-	-	18,1	43,5
Выход изопрена, %	0	0	17,0	42,2

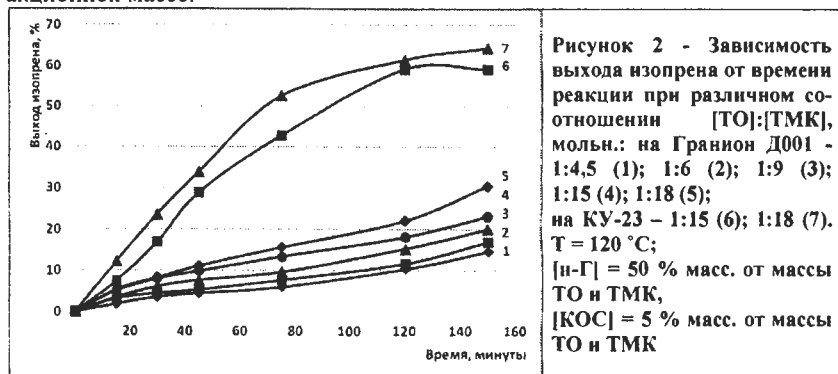


При использовании КОС, особенно в условиях перемешивания реакционной массы, большое значение имеет их механическая прочность. Из сильнокислотных макропористых КОС наибольшей прочностью на истирание в набухшем состоянии обладает катионит Гранион Д001 (количество разрушившихся зерен при этом составило менее 0,5 %), а наибольший выход изопрена и селективность целевой реакции при немного меньшей прочности смог обеспечить катионит КУ-23. Поэтому дальнейшие исследования по синтезу изопрена было решено проводить на данных марках катализатора.

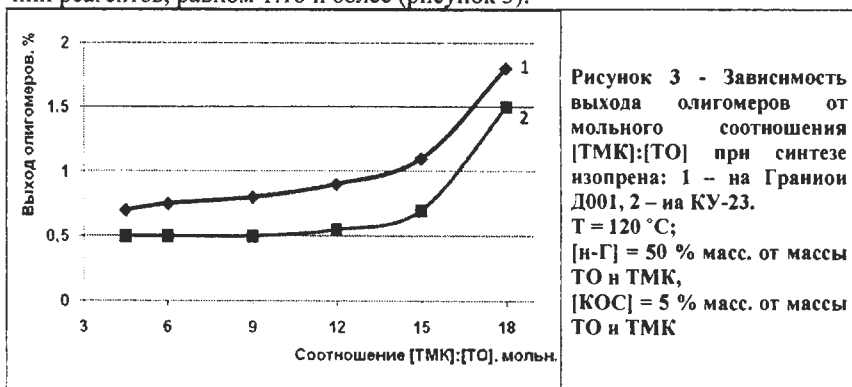
Исследования влияния мольного соотношения [ТО]:[ТМК] на выход изопрена (рисунок 2) показали, что с увеличением соотношения с 1:4,5 до 1:18 при использовании в качестве катализатора КОС Гранион Д001 выход изопрена возрастает с 14,7 до 30,4 %. Проведение аналогичных экспериментов на КОС КУ-23 позволяет увеличить выход изопрена до 59,0 % при мольном соотношении 1:15 и до 64,3 % при 1:18. Конверсия ТО во всех случаях достигает 100 %.

Повышение выхода изопрена можно объяснить образованием большего количества свободного ИБ из избыточного количества вводимого в реакцию

ТМК. Большое количество ИБ, взаимодействуя с образующимся в ходе реакции при разложении ТО ФА, приводит к возрастанию скорости образования изопрена, величина которой прямопропорциональна концентрации ИБ в реакционной массе.



Однако по этой же причине с увеличением мольного соотношения ТО:ТМК усиливаются процессы смолообразования, скорость протекания которых пропорциональна квадрату концентрации образующихся непредельных соединений, и увеличивается выход олигомеров, что приводит к закоксовыванию пор катионообменной смолы и снижению ее каталитической активности. Наиболее заметно смолообразование проявляется при соотношении реагентов, равном 1:18 и более (рисунок 3).



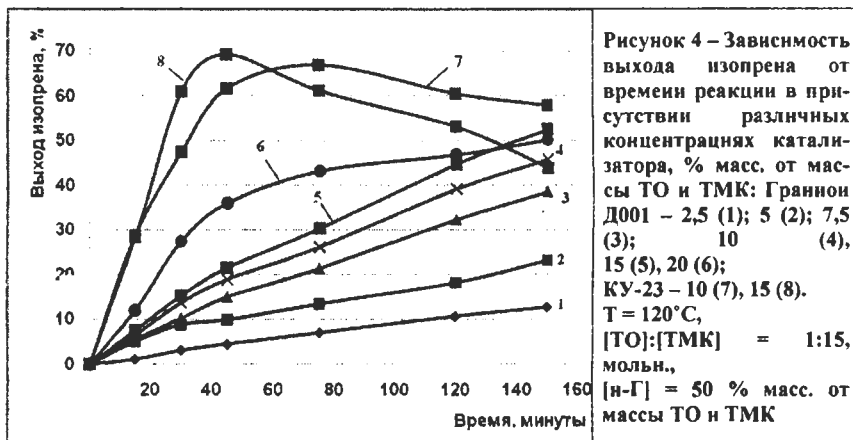
Поэтому, несмотря на высокий выход изопрена при данном соотношении реагентов, необходимо ограничиться предельным мольным соотношением ТО:ТМК, равным 1:15.

Эксперименты с варьированием содержания КОС в реакционной массе (таблица 4 и рисунки 4 и 5) показали, что при увеличении количества катионита Гранион Д001 с 2,5 до 10 % масс. от массы ТО и ТМК выход изопрена возрастает с 12,7 до 45,7 %, а селективность реакции – с 13,8 до 46,9 % соответственно. Дальнейшее увеличение содержания катионита до 15 % масс.

(рисунок 4, кривая 5) приводит к росту выхода изопрена до 52,5 %, однако при этом также наблюдается возрастание скорости реакций олигомеризации (рисунок 5) из-за возрастания концентрации образующихся непредельных соединений, что негативно сказывается на активности катионита.

Таблица 4 - Показатели синтеза изопрена при различном содержании катализатора в реакционной массе, % масс от массы ТО и ТМК. $T = 120^\circ\text{C}$; $\tau = 150$ минут, $[n\text{-Г}] = 50$ % масс. от массы ТО и ТМК, $[TO]:[TMK] = 1:15$, мольн.

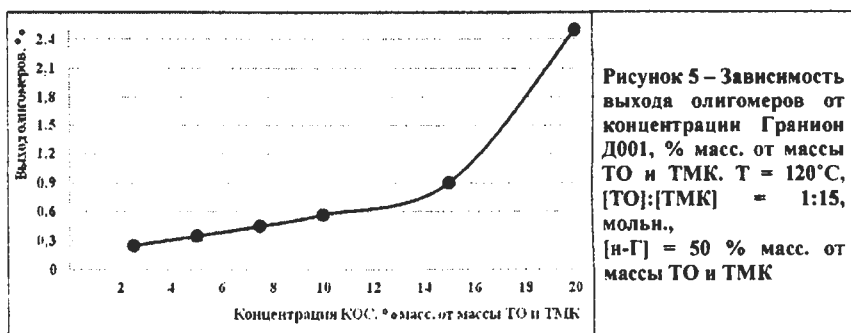
Показатель	Количество КОС, % масс.							
	Гранион Д001						КУ-23	
	2,5	5	7,5	10	15	20	10	15
Конверсия ТО, %	100	100	100	100	100	100	100	100
Селективность, %	13,8	24,3	39,3	46,9	53,7	51,0	69,0	70,4
Выход изопрена, %	12,7	23,1	38,4	45,7	52,5	50,1	67,9	69,2



Увеличение выхода изопрена связано в первую очередь с тем, что введение в реакционную массу большего количества КОС дает большее число активных каталитических центров, что значительно ускоряет реакции, протекающие в реакционной массе.

Применение в качестве катализатора катионообменной смолы КУ-23 (рисунок 4, кривые 7 - 8) при тех же условиях синтеза позволило увеличить выход изопрена до 67,9 % при 10 % масс. катализатора и до 69,2 % при 15 %, а также повысить селективность целевой реакции синтеза.

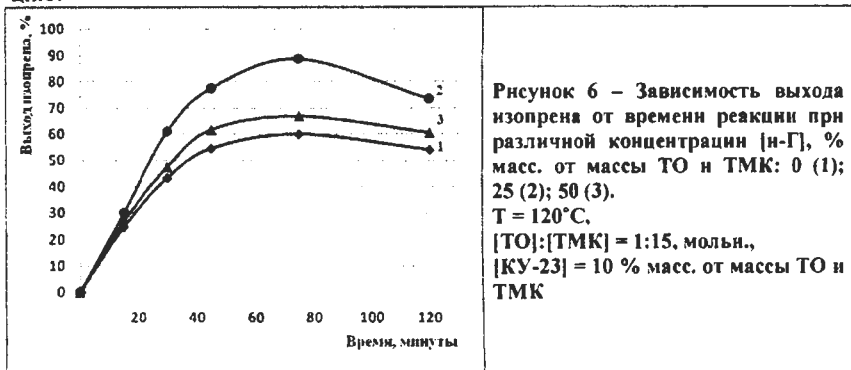
Дальнейшее увеличение количества катализатора нецелесообразно, т.к. уже при 20 % масс. (на примере катионита Гранион Д001) происходит снижение выхода изопрена (рисунок 4, кривая 6) и селективности реакции его синтеза из-за значительного ускорения реакций олигомеризации и соолигомеризации (рисунок 5) образующихся ИБ и изопрена.



Поэтому в качестве оптимальной концентрации катализатора выбираем 10 - 15 % масс. от массы ТО и ТМК, что обеспечивает максимальный выход изопрена от 67,9 до 69,2 % и селективность от 69,0 и до 70,4 % при вышеуказанных условиях синтеза.

С целью снижения доли реакций олигомеризации и соолигомеризации синтез изопрена из ТО и ТМК проводится в присутствии н-гексана - инертного растворителя, выполняющего роль экстрагента непредельных соединений.

Выбор н-Г обусловлен его физико-химическими характеристиками – неполярность молекулы; химическая инертность; способность хорошо экстрагировать ИБ и изопрен из двухфазной реакционной системы; соответствующая температура кипения, которая позволит легко отделить растворитель от изопрена и в тоже время не потребует больших расходов на его регенерацию.

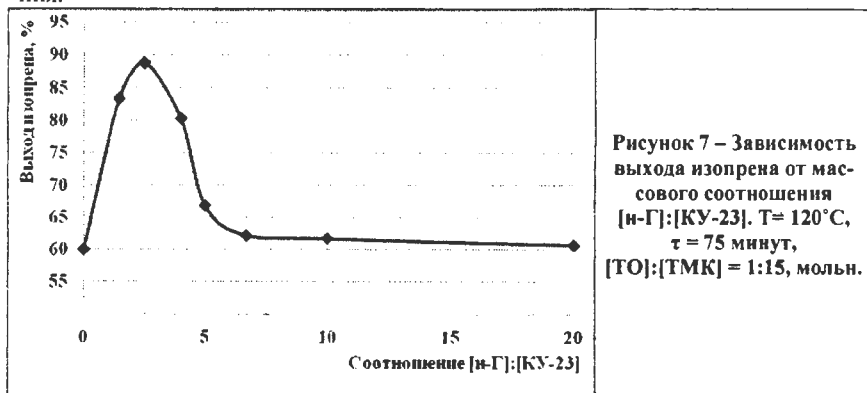


Исследование влияния концентрации н-Г на выход изопрена показало, что при введении его в реакционную массу в количестве 25 % масс. от массы ТО и ТМК выход изопрена по сравнению с синтезом без использования экстрагента непредельных соединений возрастает с 60,0 до 88,8 % (рисунок 6, кривые 1 и 2). Дальнейшее увеличение концентрации н-Г до 50 % масс. и больше приводит к снижению выхода целевого продукта (кривая 3) из-за вы-

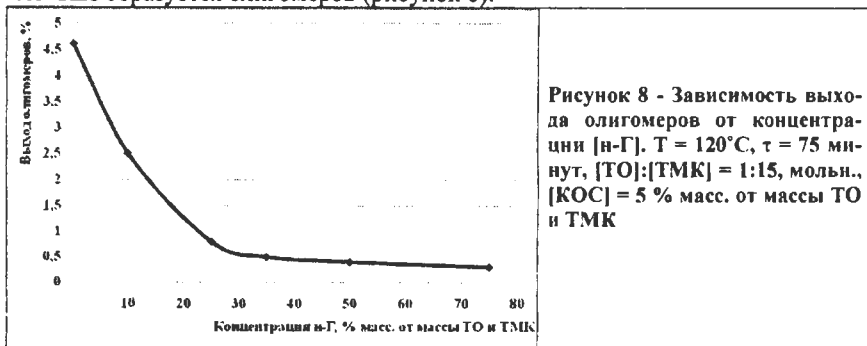
вода большего количества образующегося ИБ из зоны его реакции с ФА. Конверсия ТО при этом остается неизменной и равной 100 %.

Многие катионообменные смолы после набухания в полярной среде, к которой относятся ТМК и вода, плохо смачиваются н-Г, и при большом избытке экстрагента зерна катализатора частично изолируются от остальной реакционной массы, что препятствует доступу реагентов к активным центрам в порах катионита и снижает выход целевого продукта. Наибольший выход изопрена достигается при соотношении $[н-Г]:[КОС]$, равном 2,5, что видно из данных рисунка 7.

Чем больше н-Г вводится в реакционную массу по отношению к КОС, тем меньше образуется изопрена. При этом низкий выход изопрена при малом количестве н-Г или в его отсутствии, обусловлен расходом части образующихся ИБ и изопрена в реакциях олигомеризации и смолообразования.



Введение н-Г в реакционную массу приводит к значительному сокращению выхода побочных продуктов, и чем больше концентрация н-Г, тем меньше образуется олигомеров (рисунок 8).



Таким образом оптимальной концентрацией н-Г является 25 % масс. от массы ТО и ТМК.

В таблице 5 представлены основные технологические показатели синтеза изопрена из ТО и ТМК на катионитах КУ-23 и Гранион Д001 при наиболее оптимальных условиях проведения процесса, в том числе величины начальных скоростей образования изопрена, рассчитанные по кинетическим кривым рисунка 9, и приблизительные значения энергии активации реакции, рассчитанные по методу трансформации.

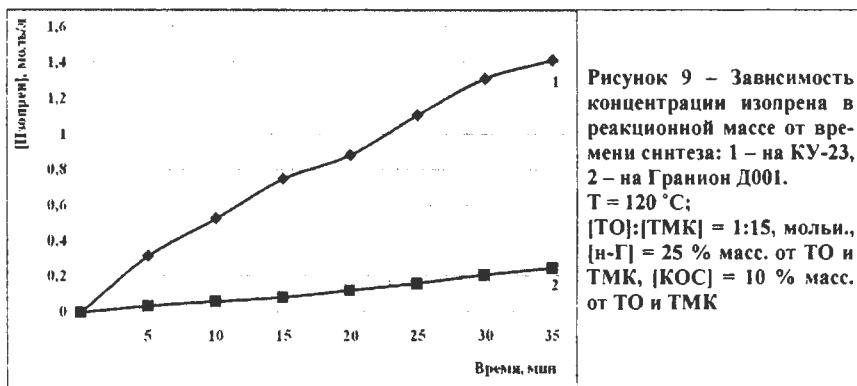


Таблица 5 – Показатели синтеза изопрена из ТО и ТМК на катионитах КУ-23 и Гранион Д001. $T = 120^{\circ}\text{C}$, $[\text{ТО}]:[\text{ТМК}] = 1:15$, $[\text{н-Г}] = 25\%$ масс. от массы ТО и ТМК, $[\text{КОС}] = 10\%$ масс. от массы ТО и ТМК

Показатель	Значение	
	КУ-23	Гранион Д001
$\tau_{\text{max вых.}}$, МИНУТ	75	120
Конверсия ТО, %	100	100
Селективность целевой реакции, %	90,0	64,3
Выход изопрена, %	88,8	63,3
Начальная скорость образования изопрена, 10^5 моль/л·с	105	14
Энергия активации реакции, кДж/моль	≈ 63	≈ 63

При использовании в синтезе изопрена из ТО и ТМК в качестве катализатора КОС КУ-23 вместо Гранион Д001 конверсия ТО сохраняется на уровне 100 %, а селективность целевой реакции и выход изопрена возрастают соответственно с 64,3 до 90,0 % и 63,3 до 88,8 %. При этом начальная скорость образования изопрена увеличивается с $14 \cdot 10^{-5}$ до $105 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с.

Значения энергии активации для обоих катализаторов одинаковы, так как реакция синтеза изопрена протекает по аналогичному механизму на любой катионообменной смоле одного типа.

Подводя итоги исследований синтеза изопрена из ТО и ТМК, можно сделать вывод, что наибольший выход изопрена, равный 88,8 % при селективности целевой реакции 90,0 %, достигается при использовании в качестве катализатора сильноокислотной макропористой катионообменной смолы марки КУ-23 при следующих условиях: $T = 120^{\circ}\text{C}$; $\tau = 75$ минут, $[\text{ТО}]:[\text{ТМК}] =$

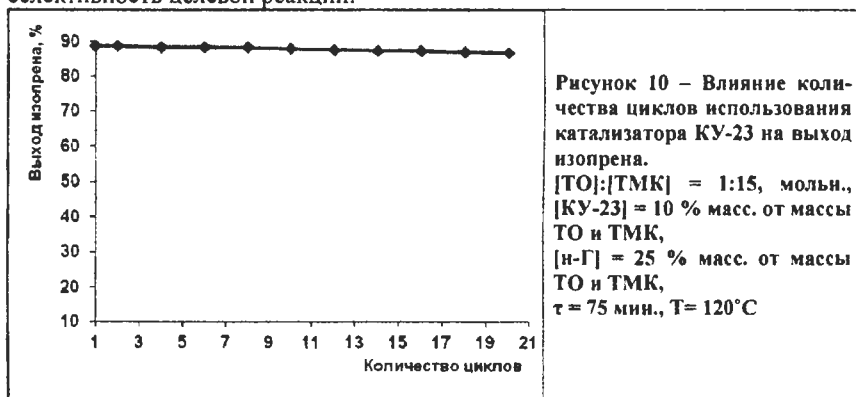
1:15, мольн., [н-Г] = 25 % масс. от ТО и ТМК, [КУ-23] = 10 % масс. от ТО и ТМК. Более высокая активность КУ-23 по сравнению с Гранион Д001 обусловлена большей обменной емкостью и большим размером пор первого по сравнению со вторым. Поэтому в качестве катализатора синтеза изопрена из ТО и ТМК была выбрана КОС марки КУ-23.

Сравнительный баланс по воде в синтезе изопрена из ТО и ТМК и «одностадийном» синтезе из 37-40 %-ного водного раствора ФА и ТМК, реализованном на ОАО «НКНХ», приведенный в таблице 6, свидетельствует о том, что при синтезе изопрена из ТО и ТМК в одну технологическую стадию на КОС количество сточных вод будет в 3 раза меньше, чем при синтезе изопрена методом, реализованным на ОАО «НКНХ».

Таблица 6 – Оценочное количество воды в синтезах изопрена: А – из ТО и ТМК, Б – по методу НКНХ (расчет произведен на 1000 кг образующегося изопрена)

Вода, кг	А	Б
вводимая с источником ФА	-	1754
вводимая с ТМК	836	260
вводимая с катализатором	-	3412
образующаяся при распаде ТМК	925	520
образующаяся при синтезе изопрена и распаде ДМД	264	264
образующаяся в побочных реакциях	80	200
Суммарное количество	2105	6410

Кроме того, меньшее количество воды, вводимой в синтез изопрена при использовании ТО в качестве исходного реагента, обеспечивает более высокую концентрацию ФА в реакционной массе, что значительно повышает селективность целевой реакции.



Исследования возможности многократного применения КУ-23, показали, что он может быть использован в синтезе изопрена из ТО и ТМК на протяжении не менее 20 циклов (рисунок 10) без снижения каталитической ак-

тивности благодаря введению в реакционную массу н-гексана. Реакционная масса, полученная при синтезе изопрена из ТО и ТМК, была подвергнута разделению методом дистилляции, в ходе которой были получены фракции ИБ, изопрена, ТМК, н-Г, а также смесь предшественников изопрена – ДМД и изоамиленовых спиртов. Далее предшественники изопрена соединялись с фракцией н-Г и подвергались разложению на катионообменной смоле при условиях, аналогичных условиям синтеза изопрена. Таким образом, было получено дополнительное количество изопрена, а его выход увеличился на 5 %.

Так как в промышленности достаточно хорошо отработана схема выделения изопрена из продуктов его синтеза из водного раствора ФА и ИБ или ТМК, а в нашем процессе образуются аналогичные продукты, то выделение изопрена полимеризационной чистоты не представляет особой сложности и легко укладывается в уже существующую технологию.

По результатам проведенных исследований была разработана блок-схема производства изопрена из ТО и ТМК (рисунок 11), рассчитан материальный баланс процесса (таблица 7) и определены расходные коэффициенты по сырью (таблица 8).

Таблица 7 – Материальный баланс процесса получения 1000 кг изопрена из ТО и ТМК

Наименование	Приход			Расход	
	ММ	масса, кг	%, масс.	масса, кг	%, масс.
ТО	90,0	497	5,08	0	0,00
ТМК	74,0	6128	62,66	2322	23,74
н-Г	86,0	1656	16,93	1656	16,93
Вода	18,0	836	8,55	2058	21,04
КУ-23	-	663	6,78	663	6,78
Изопрен	68,0	-	-	1000	10,23
ИБ	56,0	-	-	1792	18,32
ДМД	116,0	-	-	0	0,00
Изоамилен. спирты	86,0	-	-	99	1,01
Х-фракция	-	-	-	190	1,95
Итого	-	9780	100,00	9780	100,00

Таблица 8 – Расходные коэффициенты на получение 1000 кг изопрена из ТО и ТМК (с учетом разложения образующихся в синтезе предшественников изопрена)

Сырье	кг/1000 кг
ТО	497
ТМК (100 %)	1334

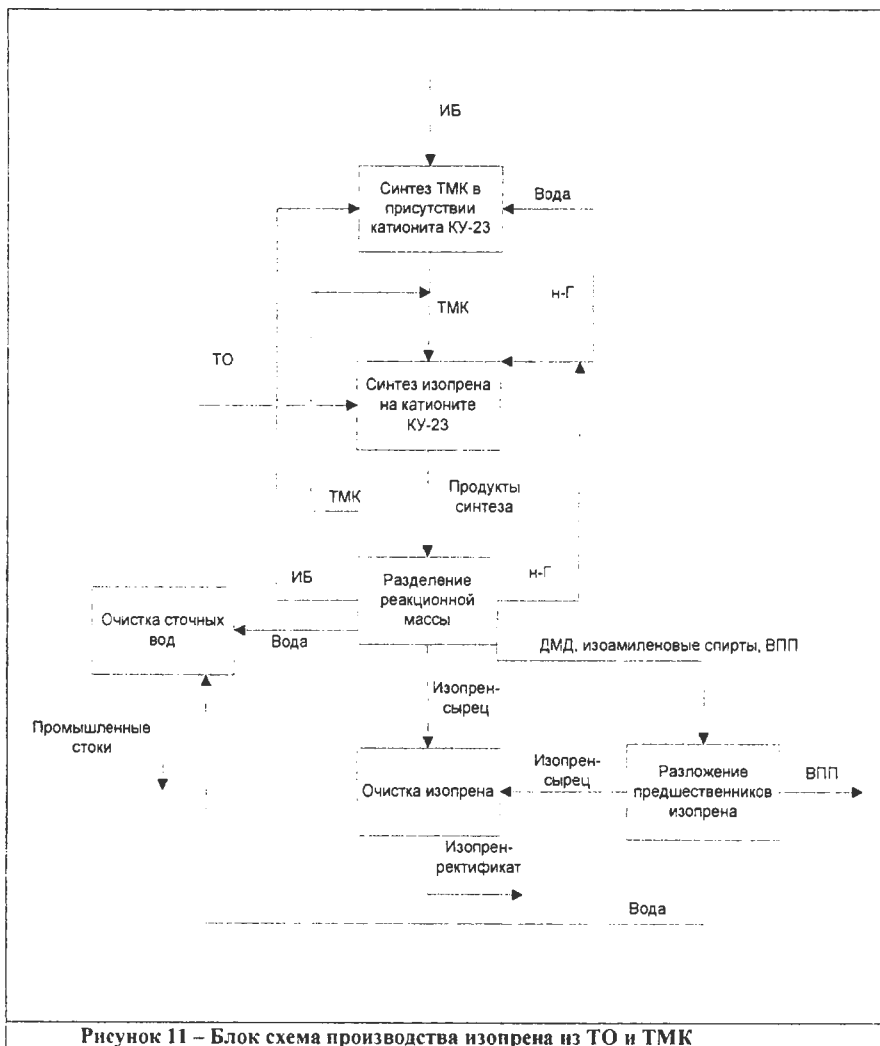


Рисунок 11 – Блок схема производства изопрена из ТО и ТМК

В качестве реактора для одностадийного синтеза изопрена из ТО и ТМК был выбран трехсекционный колонный аппарат, заполненный катионитом КУ-23.

Сравнение расчетной себестоимости изопрена из ТО и ТМК с себестоимостью изопрена, получаемого по реализованным в настоящее время в промышленном масштабе в России технологиям (таблица 9) свидетельствует о перспективности разрабатываемого процесса.

Таблица 9 – Себестоимость изопрена

Способ получения	Себестоимость, тыс. руб./т
Дегидрирование изопентана	46
Классический двухстадийный диметилдиоксано- санный синтез ЗАО «Тольяттисинтез»	42
«Одностадийный» синтез ОАО «НКНХ»	38
Синтез из ТО и ТМК	34

ВЫВОДЫ

1. Впервые в лабораторных условиях в аппарате периодического действия осуществлен синтез изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола в одну технологическую стадию в присутствии катионообменных смол в качестве катализатора.

2. Установлено, что селективность и выход изопрена зависят от типа катионообменной смолы, при этом максимальную активность проявляет катионит КУ-23, характеризующийся наиболее высокой обменной емкостью и размером пор. Показано, что зависимости выхода изопрена от мольного соотношения исходных реагентов и концентрации катионита КУ-23 имеют экстремальный характер.

3. Методом газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии показано, что наряду с изопреном образуются ДМД, изоамиленовые спирты и другие продукты, являющиеся предшественниками изопрена.

4. Установлено, что введение в реакционную массу неполярного растворителя – н-гексана, выполняющего функцию экстрагента образующихся непредельных соединений, в количестве 25 % масс. от массы ТО и ТМК ограничивает протекание реакций образования олигомеров и соолигомеров изобутилена и изопрена и повышает селективность процесса.

5. Подобраны оптимальные условия проведения синтеза: $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 75$ минут, $[\text{КУ-23}] = 10\text{ \% масс. от массы ТО и ТМК}$, $[\text{ТО}] : [\text{ТМК}] = 1:15$, мольн., $[\text{н-Г}] = 25\text{ \% масс. от массы ТО и ТМК}$, обеспечивающие максимальный выход изопрена 88,8 % при конверсии ТО – 100 % и селективности по изопрену – 90,0 %. Разложение предшественников изопрена на катионите КУ-23 позволяет увеличить выход изопрена до 93,8 %.

6. Разработана принципиальная блок-схема процесса, рассчитан материальный баланс и баланс по воде, определены расходные коэффициенты по сырью и показано, что себестоимость изопрена, получаемого из ТО и ТМК, ниже себестоимости его получения на предприятиях «НКНХ» и «Тольяттисинтез». Показано, что при синтезе изопрена из ТО и ТМК количество сточных вод будет в 3 раза меньше, чем при получении изопрена по «одностадийной» технологии ОАО «НКНХ».

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов:

1. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола в присутствии катионообменных смол / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Промышленное производство и использование эластомеров – 2011. - № 2. – С. 11-14.
2. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена из триоксана и триметилкарбинола в присутствии катионообменной смолы. Влияние предварительной подготовки катализатора и реагентов на выход изопрена / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. - № 8. – С. 45-50.
3. Буркин, К.Е. Новый экологичный и энергосберегающий метод одностадийного синтеза изопрена / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова // Химия в интересах устойчивого развития – 2011. - № 5. – С. 571-575.
4. Буркин, К.Е. 1,3,5-триоксан и 1,3-диоксолан – новое сырье для получения изопрена / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. - № 18. – С. 302-304.

Тезисы и материалы докладов научных конференций

1. Буркин, К.Е. Синтез изопрена – мономера для изопренового каучука на основе триметилкарбинола и 1,3,5-триоксана / К.Е. Буркин, Р.Р. Мубаракшин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Тезисы докладов XII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения». – Казань, 2008. - С. 5.
2. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена из триметилкарбинола и 1,3,5-триоксана в присутствии сульфокатионита Lewatit K 2620 в автоклаве / К.Е. Буркин, Р.Р. Мубаракшин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Тезисы докладов XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения». – Казань, 2009. - С. 50.
3. Буркин, К.Е. Синтез изопрена на основе триметилкарбинола и 1,3,5-триоксана / К.Е. Буркин // Тезисы докладов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2009". - Москва, 2009. – С. 17.
4. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена на основе 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Тезисы докладов всероссийской молодежной конференции-школы, посвященной 150-летию со дня рождения А.Е. Фаворского «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века». - Санкт-Петербург, 2010. – С. 51.
5. Ахмедьянова, Р.А. Новые методы синтеза изопрена из изобутана и метанола / Р.А. Ахмедьянова, Д.И. Вавилов, К.Е. Буркин, А.Г. Ликумович,

Я.А. Левин // Инновации РАН - 2010: Материалы ежегодной научно-практической конференции. – Казань, 2010 – С. 8-10.

6. Буркин К.Е. Экологичный и энергосберегающий метод одностадийного синтеза изопрена / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова // Сборник трудов регионального фестиваля студенческой молодежи «Человек. Гражданин. Ученый». – Чебоксары, 2010. – С. 221.

7. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола на сульфокатионите Д 001 / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Сборник материалов всероссийской научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса». – Казань, 2010. - С. 47.

8. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена из триоксана и триметилкарбинола. Влияние предварительной подготовки катализатора на выход продукта / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Сборник материалов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т. 2. – С. 200.

Аспирант



К.Е. Буркин

Заказ № 18

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КНИТУ

420015, Казань, К.Маркса, 68

102